

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333532

(43) 公開日 平成8年(1996)12月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z
B 4 1 J 2/01			B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00			B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数20 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平7-161524

(22) 出願日 平成7年(1995)6月6日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 木村 敏

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 前田 浩行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水性インク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた機器

## (57) 【要約】

【目的】 画像形成手段が蒸発と浸透のみに依存するのではなく、高い画像濃度を達成し、且つ高品位記録に欠かすことのできないフェザリングやブリーディングの発生の問題も同時に解決した優れた特性の水溶性インク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた機器の提供。

【構成】 色材と液媒体とを含む液組成物からなるインクにおいて、熱可逆的に転移温度 $T_s$ 以上で水溶液から相分離する熱可逆的相分離性高分子と、曇点 $T_c$ を有する界面活性剤とを含むことを特徴とする水性インク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた機器。

(2)

特開平 8-333532

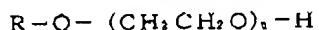
1

## 【特許請求の範囲】

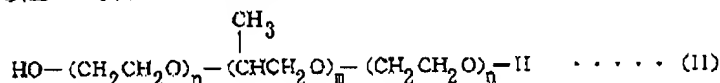
【請求項 1】 色材と液媒体とを含む液組成物からなるインクにおいて、熱可逆的に転移温度  $T_s$  以上で水溶液から相分離する熱可逆的相分離性高分子と、曇点  $T_c$  を有する界面活性剤とを含むことを特徴とする水性インク。

【請求項 2】 熱可逆的相分離性高分子が、窒素含有環を有する活性水素化合物のアルキレンオキシド付加物のビニル系カルボン酸エステル (a) を構成単位とし、且つ該ビニル系カルボン酸エステル (a) が 50 重量%以上含有されている水溶性ビニル系重合体 (A) である請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 3】 ビニル系カルボン酸エステル (a) が、  
(置換) モルホリンのエチレンオキシド及び/又はプロ \*



(式中、R は炭素数 8 以上 22 以下のアルキル基であ \*



(式中、m は  $20 \leq m \leq 80$  の整数であり、n は  $5 \leq n \leq 200$  の整数である。)

【請求項 8】 インク中に、請求項 6 に記載されている曇点を有する界面活性剤が 0.1 ~ 10 重量%含有されている請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 9】 色材が染料であり、且つインク中に該染料が 0.1 ~ 10 重量%含有されている請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 10】 色材がカーボンブラック又は有機顔料である請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 11】 色材と液媒体とを含むインクの液滴を記録信号に応じて記録ヘッドのオリフィスから吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、請求項 1 に記載の水性インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 12】 記録時にインクの温度をインクの構成成分である界面活性剤の曇点  $T_c$  以下に保持して記録を行う請求項 11 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 13】 記録時にインクの温度をインクの粘度が極大となる極大温度  $T_p$  以上に保持して記録を行う請求項 11 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 14】 インクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出させて記録を行なう請求項 11 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 15】 インクに力学的エネルギーを作用させてインク液滴を吐出させて記録を行なう請求項 11 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 16】 インクを収容したインク収容部、インクをインク液滴として吐出させる為の記録ヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、該インクが請求項 1 ~ 請求項 10 の何れかに記載の水性インクである記録ユニ

2

\* ビレンオキシド 1 ~ 20 モル付加物のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである請求項 2 に記載の水性インク。

【請求項 4】 水溶性ビニル系重合体 (A) がインク中に 0.005 ~ 10 重量%含有されている請求項 2 に記載の水性インク。

【請求項 5】 熱可逆的相分離性高分子の転移温度  $T_s$  が、10 ~ 85 °C の範囲にある請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 6】 界面活性剤の曇点  $T_c$  が、10 °C 以上 100 °C 未満である請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 7】 曇点を有する界面活性剤が、下記一般式 (I) 又は (II) で示される、エチレンオキシド付加型界面活性剤である請求項 1 に記載の水性インク。

..... (I)

※り、n は 6 以上 20 以下の整数である。)

【請求項 17】 記録ヘッド部に温度制御機構が設けられている請求項 16 に記載の記録ユニット。

【請求項 18】 インクを収容したインク収容部、及びインクをインク液滴として吐出させる為の記録ヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、請求項 16 又は請求項 17 に記載の記録ユニットが用いられていることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 19】 記録動作と連動させて被記録材を 30 °C 以上に加熱する機構を有する請求項 18 に記載のインクジェット記録装置。

【請求項 20】 インクを収容するインク収容部、該インク収容部からインクを移送する部分、インクをインク液滴として吐出させる為の記録ヘッド部の回復動作をする部分のいずれもが、インクの加熱機構を夫々有し、且つ請求項 1 に記載の水性インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、インクを吐出口 (オリフィス) から小液滴として吐出、飛翔させ、この小液滴を被記録材表面へ付着させて記録を行なうインクジェット記録において使用する水性インク、及びこれを用いたインクジェット記録方法、かかるインクを用いた機器に関し、特に、得られる画像の滲み (フェザリング) 及び混色滲み (ブリーディング) を解消し、且つ高発色を実現するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、インクジェット記録用のインクは、安全性及び臭気等の面から水性インクが主流であ

(3)

特開平8-333532

3

り、インクジェット用インクとして、各種の水溶性染料或いは顔料を、水、又は水と水溶性有機溶媒とからなる液媒体に溶解又は分散させ、更に必要に応じて、保温剤、染料溶解助剤及び防かび剤等を添加したインクが知られている。インクジェット記録は、毎秒数千滴以上のインク滴を吐出することが可能であり、高速記録が容易であること、騒音が少ないこと、カラー化が容易であること、高解像度化が可能であること、普通紙記録が可能であること等の多くの長所を有しており、ここ数年来普及が目覚ましい。

【0003】更に、近年パソコンの低価格化、高性能化及びGUI環境の標準化により、プリンタ等の画像記録も、高発色、高品位、高堅牢性、高解像度記録及び高速記録の要求が高まり、色材成分をできるだけ紙の表面に残し、記録ドットのエッジを鮮明にし、フェザリング、ブリーディング等を少なくするという技術手段が種々提案されている。

【0004】その第1の例として、特開昭58-13675号公報に、ポリビニルピロリドンにインク中に添加し、記録ドットの紙への吸収と広がりを制御する方法が、又、第2の例として、特開平3-172362号公報には、特定のマイクロエマルジョンをインク中に添加してインクの吸収とドットの広がりを制御する方法が開示されている。

【0005】更に、ゾルーゲル転移現象をインクに適用した第3の例として、特開昭62-181372号公報及び特開平1-272623号公報等には、室温でゲル、加熱によりゾル状態となり、ゾル状態で被記録材に記録し、インクの冷却によりゲル状態へ戻る為インクの紙への浸透を制御し得るものが示されている。

【0006】又、最近第4の例として、特開平6-49399号公報には、可逆的熱ゲル化特性を有する化合物をインクに添加し、良好な発色性、定着性を有し、滲みが少なく、且つ、印字物の保存性に優れ、信頼性にも優れたインク及びかかるインクを用いたインクジェット記録方法、機器が開示されている。この技術的背景は、特定の水溶性高分子の水溶液を加熱してゆくと水溶性が低下し、溶液が白濁する現象に基づくものである。この様な水溶性高分子の代表的なものとしては、N-イソプロピルアクリルアミド、ポリビニルメチルエーテル、ポリ\*

\*エチレンオキシド及びヒドロキシプロピルセルロース等が挙げられる。これらの高分子はその溶解度が負の温度係数を持っている為、転移温度以上では溶液からの分離析出状態となる。その析出状態では疎水的なミクロゲルが生成し、溶液の粘度が低下する。そして、析出状態で被記録材上へ記録を行うと、被記録材表面での温度降下により元の粘度に戻る、即ち、増粘しインクの浸透を抑制できるとするものである。

【0007】

10 【発明が解決しようとしている課題】しかしながら、以上述べた従来の第1及び第2の例では、紙への浸透を抑制するものである為、インクが紙上で浸透せずに残る時間が長く、定着性に問題がある。又、異なる色間の混色（ブリード）が発生してしまうという問題もある。第3の例に挙げたゾルーゲル転移インクでは、印字物の保存温度の変化によって流動性が生じることがあり、画像の流れ出しによる混色汚損や転写汚損の問題がある。

【0008】又、第4の例に挙げた可逆的熱ゲル化特性を有する化合物を含有するインクでは、水溶性セルロースエーテル類を使用している為、温度降下による粘度上昇が緩慢であり、インクジェット記録の様に1画素を数10msec以下の高速で記録する方法には適用できない。又、インクジェット記録に使用する場合には、インク吐出時の粘度の上限が20mPa・s以下と低く、低濃度で用いなければならず、十分な増粘効果を得ることが困難であるという問題もある。

【0009】水性インク、特にインクジェット用インクとして小液滴吐出に必要な物性としては、一般に、表面張力が20dyne/cmより大きく（表面張力はリフィル速度に関係）、粘度が1~20mPa・sの範囲であり、pHが3~10の範囲で、更に、定着時間はできるだけ短い方がよく、20sec未満であること等が要求される。

【0010】ここで、インクの紙への転移について考える。一般に、液体の紙への転移現象については、Lucas-Washburnの式が知られており、液体の転移量をV、紙の粗さ指数をV<sub>r</sub>、吸収係数をK<sub>a</sub>、転移時間をT、濡れ開始時間をT<sub>w</sub>とすると、液体が水の場合には下記式(1)の関係にある。

$$V = V_r + K_a \sqrt{T - T_w} \quad \dots \dots (1)$$

式(1)中の吸収係数K<sub>a</sub>は、紙と液体（インク）の両※ 方※の物性に関し、次式(2)で表わされる。

$$K_a = \sqrt{r \cdot r \cos \theta / 2 \eta} \quad \dots \dots (2)$$

式(2)において、rは紙の毛管半径、ηは液体（インク）の表面張力、θは接触角、ηは液体（インク）の粘度である。

【0011】上記式(1)から、色材を紙の表面に残す為には、できるだけ液体の浸透を遅くする、即ち、K<sub>a</sub>

を小さくすることが必要である（K<sub>a</sub>を小さくすることで滲の時間が稼げる）。この為のインク物性としては、インクの表面張力を小さく、インクの粘度を大きく、接触角を大きくすればよいことがわかる。しかしながら、先に述べた様に、インクジェット用のインク物性

(4)

特開平8-333532

5

には種々の制約があるので、 $Ka$ の値を調節するのは容易ではない。

【0012】一方、液体が非水系の溶媒、例えば、エタノール等である場合には、式(1)中の濡れ時間 $T_w$ を無視できるので定着を早くすることができるが、この場合は $Ka$ も大きくなって浸透の効果が大きい為、画像としては“フェザリング”が多くなってしまふ。更に、式(2)中、 $\cos\theta$ の項は、インクと紙との組み合わせで決まるものであるから、用紙の種類によって良かったり悪かったりして、用紙選択性を満足することが出来ない。以上述べた問題は、従来知られている色材を分散させた分散インクであっても、画像形成が浸透と蒸発に依存している限りは起こり得ると考えられる。

【0013】従って、本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、画像形成手段が蒸発と浸透のみに依存するのではなく、高い画像濃度を達成し、且つ高品位記録に欠かすことのできないフェザリングやブリーディングの発生の問題も同時に解決した優れた特性の水性インク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた機器を提供することにある。

【0014】

【課題を解決する為の手段】上記目的は以下の本発明により達成される。即ち、本発明は、色材と液媒体とを含む液組成物からなるインクにおいて、熱可逆的に転移温度 $T_s$ 以上で水溶液から相分離する熱可逆的相分離性高分子と、曇点 $T_c$ を有する界面活性剤とを含むことを特徴とする水性インク、これを用いたインクジェット記録方法及びかかるインクを用いた機器である。

【0015】

【作用】本発明者らは上記した従来技術の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、前述の様な制約が生じるのは、インクが温度の変化に依らず色材と液媒体とが常に均一な状態を保たれた液体であることに起因することに着目し、インクが温度をトリガーにして状態変化を起こし、被記録材上では色材が濃厚な液体として挙動し得るインクとすれば、上記の様な制約を受けることがないことを知見して本発明に至った。即ち、ここでいう状態変化は、室温においては通常のインク状態で、この場合には高分子が溶解しているが、インクが一定の温度(転移温度 $T_s$ )以上に上昇した状態となった場合には、高分子同士が会合を起こしインクから色材を取り込んで相分離し、且つインク中の曇点 $T_c$ を有する界面活性剤が熱可逆的に増粘する結果、インク全体が、濃厚な色材成分を含んだ高粘度液体の状態となることであり、この高粘度液体の状態では被記録材上へ記録することによって、記録時には高粘度の濃厚な色材相が被記録材表面に残り、その後の自然冷却される過程でインクの粘度が再び下降し、インクの一部が被記録材中へと浸透される。

【0016】ここで、インク中に添加される高分子及び界面活性剤は、記録する際の広範囲な環境温度に対応さ

6

せる為に、上記した相変化及び粘度変化が可逆的に起こることが条件となる。又、曇点を有する界面活性剤の機能としては、上記した曇点 $T_c$ 以上でインク全体を増粘させる効果と、増粘したインクの再溶解を高める効果を併せ持つことを要する。即ち、熱可逆的相分離性高分子は、単独では相分離した会合体の冷却による再溶解が極めて緩慢である為、インクジェット用インクの様な高速記録には適合しない。そこで、曇点 $T_c$ を有し、それ自身が熱可逆的増粘性を示し、且つ上記の熱可逆的相分離性高分子に混合された状態で会合体を形成する様な、比較的低分子で挙動変化の速い界面活性剤を併用することによって、インク全体の再溶解を促進させることが可能となる。従って、本発明で用いる熱可逆的相分離性高分子の転移温度 $T_s$ と界面活性剤の曇点 $T_c$ とは一致させることが望ましいが、高分子は一般に、その構造や分子量等に分布を有している為、厳密に一致させる必要はない。この点、本発明に用いられる熱可逆的相分離性高分子は、転移温度 $T_s$ を広範囲に選択することが可能であるので、併用する界面活性剤の曇点 $T_c$ 、及びインクの使用条件等に幅広く対応させることができる。

【0017】以上の様な基本構成を有する本発明の水性インクは、インクジェット記録を行う際の、記録ヘッドからの小液滴吐出時には低粘度である方が高速記録において有利である為、動作時には粘度が低い状態でインクを吐出させ、記録時には、例えば、曇点 $T_c$ 以上に加熱しておいた被記録材上に記録すること等によって上記の効果が発揮される様にするのが好ましい。

【0018】しかし、本発明の水性インクは、熱可逆型増粘性であり、粘度の極大点を有する為、曇点 $T_c$ 以上では急速にインクが増粘するが、更に温度上昇させると粘度の極大点より高温側で逆に粘度が降下する。従って、この粘度の極大温度を $T_p$ とし、 $T_p$ より十分高く、且つインクの吐出が可能な粘度となる温度にインクを加熱しておき、このインクの小液滴を被記録材へ記録する様にしても、被記録材表面にインクが付着後、インクの温度が下降して $T_p$ 付近の温度で増粘される為、上記と同様に本発明の効果を発揮することが出来る。

【0019】

【好ましい実施態様】次に、好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の水性インクは、色材と液媒体とを含むインク中に、熱可逆的に転移温度 $T_s$ 以上で水溶液から相分離する熱可逆的相分離性高分子と、曇点 $T_c$ を有する界面活性剤とを含むことを特徴とする。本発明において使用する熱可逆的相分離性を示す高分子とは、その水溶液、水懸濁液等が一定の温度(転移温度 $T_s$ )以上で相分離し、且つ該相分離が温度の変化に伴い可逆的に起こる高分子をいう。該高分子の転移温度 $T_s$ としては、記録装置が通常使用される環境温度(室温)よりも高く、且つ温度による増粘を効果的にする為(状態変化の前後の温度差を大きくする)、1

(5)

特開平8-333532

7

0℃以上85℃以下のものを用いるのが望ましい。85℃を超えるとインク中の水分の蒸発による著しい増粘を引き起こすので好ましくない。又、後述する熱可逆的相分離性高分子と併用される界面活性剤としては、凝点、上記の様な高分子に対応させる為に30℃以上100℃未満のものを使用するのが好ましい。

【0020】先ず、上記の様な特性を有する熱可逆的相分離性高分子について説明する。本発明で使用される熱可逆的相分離性高分子としては、具体的には、窒素含有環を有する活性水素化合物のアルキレンオキシド付加物のビニル系カルボン酸エステル(a)を構成単位とし、且つ該ビニル系カルボン酸エステル(a)が50重量%以上含有されている水溶性ビニル系重合体(A)等が挙げられ、更に好ましくは、上記ビニル系カルボン酸エステル(a)が、(置換)モルホリンのエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド1~20モル付加物のアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである化合物等が挙げられる。

【0021】上記の窒素含有環を有する活性水素化合物は、窒素含有環とアルキレンオキシドが付加する為の活性水素を有する化合物であり、例としては、窒素含有脂環式化合物[アジリジン環を有するものとしては、アジリジン、2-メチルアジリジン；ピロリジン環を有するものとしては、ピロリジン、2-メチルピロリジン、2-ピロリドン、スクシンイミド；ピペリジン環を有するものとしては、ピペリジン、2-メチルピペリジン、3,5-ジメチルピペリジン、2-エチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、4-ピロリジノピペリジン、エチルピペコリネート；ピペラジン環を有するものとしては、1-メチルピペラジン、1-メチル-3-エチルピペラジン；モルホリン環を有するものとしては、モルホリン、2-メチルモルホリン、3,5-ジメチルモルホリン；及び、ε-カプロラクタム等]、窒素含有不飽和環状化合物[3-ピロリン、2,5-ジメチル-3-ピロリン、2-ヒドロキシピリジン、4-ピリジルカルビノール、2-ヒドロキシピリミジン等]が挙げられる。これらのうち好ましいものとしては、窒素含有脂環式化合物であり、更に好ましくは、ピペリジン環を有するもの及びモルホリン環を有するものであり、最も好ましいものはモルホリン環を有するものである。

【0022】又、本発明におけるアルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドが好適である。前記した本発明における熱可逆的相分離性高分子の転移温度Tsの調節は、このアルキレンオキシドの種類や付加モル数を調節することで容易に行うことが出来る。例えば、エチレンオキシドの場合は、付加モル数を多くすると転移温度Tsは上昇し、プロピレンオキシドやブチレンオキシドの場合は付加モル数の増加で転移温度Tsは低くなる。アルキレンオキシドの付加モル数としては1~20モルが好ましく、よ

8

り好ましくは1~5モルである。

【0023】上記した熱可逆的相分離性高分子の構成単位であるビニル系カルボン酸エステル(a)は、上記したアルキレンオキシド付加物とビニル系カルボン酸とのエステルであり、ビニル系カルボン酸としてはメタクリル酸、アクリル酸(以下、これらを総称して(メタ)アクリル酸と称す)、マレイン酸、ビニル安息香酸及びこれらの誘導体が好ましく、特に好ましくは、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸誘導体が挙げられる。

【0024】更に、本発明でいう水溶性ビニル系重合体(A)とは、上記ビニル系カルボン酸エステル(a)1種類以上の重合体、又は、ビニル系カルボン酸エステル(a)1種類以上と他のビニル系モノマー(b)との共重合体であって、ビニル系カルボン酸エステル(a)1種類以上をその構成単位として50重量%以上含有するものであればよい。

【0025】この際に使用される他のビニル系モノマー(b)としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、スチレンスルホン酸、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、ブタジエン、イソプレン等が好適である。

【0026】尚、水溶性ビニル系重合体(A)を構成するモノマーのうち、ビニル系カルボン酸エステル(a)の構成比によって相分離の温度幅が変化する為、その温度幅をできる限り小さくする為には、ビニル系カルボン酸エステル(a)の構成比を、ビニル系重合体(A)全体の好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上とする。

【0027】又、熱可逆的相分離性高分子の転移温度Tsは、前述した様に、熱可逆的相分離性高分子を構成する上記した様なビニル系カルボン酸エステル(a)中のアルキレンオキシドの種類や付加モル数を変化させることで、任意の温度に容易に調整することが出来る為、温度上昇特性が、形態や記録方法等によって変化する種々の記録ヘッドに適用することが可能である。但し、該転移温度Tsは、インク中の塩、界面活性剤、溶剤等の添加成分の種類、量によっても変化する為、適用するインク組成での転移温度を用いる必要がある。

【0028】本発明において、インク中に添加される上記した様な熱可逆的相分離性高分子の分子量及び添加量は、インクジェット記録用インクとしての粘度の許容範

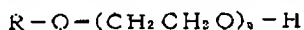
(6)

特開平8-333532

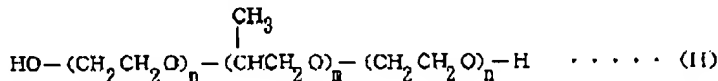
9

図内(20mPa・s以下)に収める必要があるが、分子量が2,000以上50万以下の範囲のものを使用するのが好ましい。分子量が50万を超えると分子鎖が長くなり過ぎ、再溶解速度が低下したり、良系性が出るので好ましくない。上記範囲内で分子量が2,000程度の場合は、相分離効果が弱いので添加量を多くする必要があり、好ましくは、2~10重量%添加する。又、同様に分子量が50万に近い場合は、少量の添加で十分な相分離効果を示す為、好ましい添加量としては0.005~5重量%である。尚、この場合は、5重量%を超えるとインク全体の粘度が上昇してしまうので好ましくない。尚、本発明においては、分子量が異なるものを混合使用しても本発明の効果が十分に得られる。

【0029】次に、本発明で使用する曇点を有する界



(式中、Rは炭素数8以上22以下のアルキル基、nは6以上20以下の整数)更に、第二には、下記一般式(II)で示されるプロピレングリコール-エチレンオキ



(式中、mは20≤m≤80の整数、nは5≤n≤200の整数)

【0032】上記の様な界面活性剤を用い水溶液とした場合には、曇点Tcは温度上昇に伴って粘度は殆ど変化せず一定であり、曇点Tcを超えると高い勾配で粘度が上昇する。更に温度を上昇させると粘度の極大点Tpがあり、該温度Tp以上では粘度が下降し、粘度の下降速度、即ち再溶解速度が増粘速度とほぼ等しく、温度-粘度関係がヒステリシスを殆ど持たないという特徴がある。又、曇点Tcは、界面活性剤分子を構成するアルキレンオキシドの種類や付加モル数を変化させることで、任意の温度に容易に調整することが出来る。この為、例えば、温度上昇特性がヘッドの形態や記録方法等によって変化する様な、種々の記録ヘッドにも適用することが可能である。但し、曇点Tcは、併用する熱可逆的相分離性高分子、インク中の塩、他の界面活性剤、溶剤等の添加成分の種類、或いはこれらの量によっても変化する

ので、適用するインク組成での曇点Tcを用いる必要がある。

【0033】本発明においては、添加する界面活性剤の構成官能基の種類や分子量を、インクジェット記録用インクとしての粘度の許容範囲内(20mPa・s以下)に収める必要がある為、例えば、一般式(I)の界面活性剤を用いる場合には、Rが炭素数8以上22以下のアルキル基であって、nが6以上20以下の整数の範囲のもの好ましい。一般式(II)の界面活性剤を用いる場合には、プロピレングリコール部が疎水部として機能し、mが20以上80以下の整数であり、且つ親水部であるエチレンオキシドは、nが5以上200以下(全分

10

\* 界面活性剤について説明する。曇点を有する界面活性剤とは、該界面活性剤を含有させた水溶液や水懸濁液等が、一定の温度(曇点Tc)以上で増粘し、粘度の極大温度Tdを有し、該極大点Td以上の温度では粘度が下降する特性を有し、且つ温度-粘度の関係が可逆的である特性を有するものをいう。前記した様に、本発明で使用する界面活性剤の曇点Tcとしては、熱可逆的相分離性高分子に対応させる為に10℃以上100℃未満のものを使用するの好ましい。

【0030】上記の様な特性を有する本発明で使用される界面活性剤としては、具体的には以下に示す化合物が好ましく使用される。第一には、下記一般式(I)で示される高級アルコール-エチレンオキシド付加型界面活性剤が好適に使用される。



※シド付加型界面活性剤が挙げられる。

【0031】

子中の10~80重量%)の範囲のものが好ましい。

尚、全分子中のエチレンオキシドの比率を上げていくと曇点Tcが上昇するので、エチレンオキシド比率、プロピレンオキシド比率を変化させることで曇点を自由に設定することが可能である。

【0034】上記の様な界面活性剤のインク中への添加量は、これらのものは比較的分子量が小さいので、添加量範囲を広く設定することが出来、0.1~10重量%の範囲とするのが好ましい。0.1重量%未満の場合には増粘効果が弱く、一方、10重量%を超えると、インクの粘度が高くなり過ぎること、及び紙等への浸透性が高くなり過ぎて発色性を低下させるので好ましくない。尚、一般式(I)及び(II)の異なる界面活性剤を混合使用する場合には、夫々の曇点が近いものを用いれば本発明の効果を十分に得ることが出来る。

【0035】図1のグラフに、熱可逆的相分離性高分子2重量%、曇点を有する界面活性剤5重量%、リン酸水素アンモニウム3重量%、染料としてC. I. Direct Yellow 86を2重量%、残りをイオン交換水で調整した水性インクの温度-粘度関係の一例を示した。この際に使用した熱可逆的相分離性高分子としては、2-(2-モルホリノエトキシ)エチルメタクリレート(モルホリンのエチレンオキシド2モル付加物とメタクリル酸とのエステル)100部と、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部とをアンプルに加え、凍結脱気後密閉し、60℃で8時間重合させて得たものであり、転移温度Tsは56℃である。又、併用した界面活性剤は、プロピレングリコール-エチレンオキシド付加型界面活性剤で、式(II)中、

(7)

特開平8-333532

11

$m=35$ 、 $n=15$ で、エチレンオキシドが全分子中に約40重量%占めるものであり（商品名：三洋化成工業（株）製ニューボールPE-74）、曇点 $T_c$ は55℃である。

【0036】図1のグラフ中、実線は水性インクを1℃/minで昇温させた場合、点線は1℃/minで降温させた場合の粘度-温度曲線を夫々示している。又、図中、一点鎖線は上記曇点を有する界面活性剤単独の水溶液の場合、二点鎖線は上記熱可逆的相分離性高分子単独の水溶液の粘度-温度曲線を夫々示している。尚、グラフ中、転移温度は $T_s$ 、曇点は $T_c$ 、粘度の極大点は $T_p$ であり、記録する時の（記録ヘッドから吐出する）インク温度は、昇温による増粘効果を使用する場合は $T_1$ に、被記録材の温度は $T_2$ に夫々設定して記録する。又、インクを昇温させて粘度を下降させた状態で記録する場合は、インクの温度を $T_3$ に設定し、被記録材の温度を $T_c$ 以下にする（室温と等しい場合であり、特別に被記録材の温度制御は不要である。）。

【0037】又、熱可逆的相分離性高分子の効果は、インク中に溶解している該高分子が、一定の温度（転移温度 $T_s$ ）以上に上がった状態で該高分子同士が会合を起こし、水溶液から色材を取り込んで相分離することにあるので、この現象は、インクの温度に対する光透過率で測定することが可能である。即ち、色材が該高分子に取り込まれて水溶液から相分離するとインク全体が濁る為、その濁度の変化を光透過率でトレースすればよい。

【0038】次に、本発明の水性インクに用いる色材について説明する。本発明の水性インクに使用される色材としては、先ず第一に下記の様な染料が挙げられる。即ち、本発明で使用可能な染料としては、上記した熱可逆的相分離性高分子及び曇点を有する界面活性剤と相互作用を起こし、転移温度 $T_s$ 以上で界面活性剤の会合を促進するものであればいずれのものでもよく、例えば、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。これらは、大部分の疎水性色素骨格と、数個の、スルホン酸塩（ $-SO_3M$ ）、カルボン酸塩（ $-COOM$ ）、アンモニウム塩（ $-NH_3^+X^-$ ）等の可溶化基、及び水素結合性水酸基（ $-OH$ ）、アミノ基（ $-NH_2$ ）、イミノ基（ $=NH$ ）等の置換基からなり、且つ上記した様な曇点を有する界面活性剤と複合体を形成することができるものである。又、分散染料はそれ自体は水不溶性であるが、分散剤としてナフタレンスルホン酸塩等の多環系アニオン性活性剤を併用している為、染料のみかけのイオン性は直接染料と同じくアニオン性であり上記染料と同様に使用することが可能である。

【0039】上記の様な染料の具体例としては、C.I. Direct Black 17、C.I. Direct Black 19、C.I. Direct Black 62、C.I. Direct Black 154、IJA 260、IJA 286、C.I. Food Black 2、C.I. Reactive

12

Black 5、C.I. Acid Black 52、C.I. Project Fast Black 2等のブラック染料、C.I. Direct Yellow 11、C.I. Direct Yellow 14、C.I. Direct Yellow 86、C.I. Direct Yellow 142、C.I. Direct Yellow 330、C.I. Acid Yellow 3、C.I. Acid Yellow 38、C.I. Basic Yellow 11、C.I. Basic Yellow 51、C.I. Disperse Yellow 3、C.I. Disperse Yellow 5、C.I. Reactive Yellow 2等のイエロー染料、C.I. Direct Red 227、C.I. Direct Red 23、C.I. Acid Red 18、C.I. Acid Red 52、C.I. Basic Red 14、C.I. Basic Red 39、C.I. Disperse Red 60、IJR-016等のマゼンタ染料及びC.I. Direct Blue 15、C.I. Direct Blue 199、C.I. Direct Blue 168、C.I. Acid Blue 9、C.I. Acid Blue 40、C.I. Basic Blue 41、C.I. Acid Blue 74、C.I. Reactive Blue 15等のシアン染料を挙げることが出来る。これらの染料以外でも、可溶化基を減らして耐水性を高めたものや、溶解度をpHの変化に敏感にした特殊なグレードのもの等、何れも本発明で使用する事が可能である。

【0040】上記の様な染料のインク中における濃度としては、溶解度の範囲以内で自由に選択可能で、通常1~8重量%が好ましく、布、金属（例えば、アルマイト）等への記録には3~10重量%が好ましく、更に記録画像に濃淡が必要な場合には0.1~10重量%が好ましい。

【0041】本発明の水性インクに使用される色材としては第二に、カーボンブラック及び各種の有機顔料が挙げられる。これらの色材は、前記した分散染料と同様に分散剤を併用する為、本発明のインクの構成成分である熱可逆的相分離性高分子化合物と分散剤を介して相互作用をなし得る。この様な顔料としては、インクジェット記録用に適合したものであればいずれのものも使用できるが、中でも黒色インクに用いるカーボンブラックは、ファーネス法、チャネル法で製造されたものであって、1次粒子径が10~40nm、BET法による比表面積が50~300m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が40~150ml/100gのものをを用いるのが望ましい。

【0042】これら顔料の具体的な例としては、カーボンブラック（三菱化成製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、#2200B、コロムビアカーボン社製のRaven 1255、Raven 1060、キャボット社製のRegal 1330R、Regal 660R、Mogul L、DEGUS社製のColor Black FW18、Printex 35、Printex U等）、カーボンブラックの表面を酸化処理或いはプラズマ処理したもの、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、フタロシアニン系顔料、イソインドリノン系高級顔料、キナクリドン系高級顔料、ジオキサニバイオレット、ペリノン・ペリレン系高級顔料等の有機顔料を使用することが出来る。更に、上記顔料に分類される色材材料とし

(8)

特開平8-333532

13

て、染料を体質顔料に染めつけた、いわゆる、染色レーキも本発明の水溶性インクを構成する色材として使用可能である。

【0043】本発明の水溶性インクを構成する上記した成分を、溶解又は分散する液媒体としては、イオン交換水を使用するが、信頼性、保存安定性、或いはインクの浸透性の調節等、より優れたインクジェット記録適性を付与する為に、次に挙げる様な、保湿剤、或いは溶解助剤を含有させてもよい。この様な材料として、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、ジプロピレングリコール、2, 2'-チオジエタノール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のアルキレングリコール類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-プロパンスルホン等の非プロトン性極性溶媒；1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；その他ホルムアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、ソルビトール、ソルビット、尿素、1, 3-ビス(β-ヒドロキシエチル)尿素等が挙げられる。又、これらの添加剤のインク中における含有量は、インク全量の1~30重量%の範囲とするのが好ましい。

【0044】又、インクジェット記録に本発明のインクを使用する際に、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等のアルコールを含有させると吐出性が向上し、更に効果的である。これらのアルコール類は、イン

14

ク全量の1~10重量%の範囲で含有させることが好ましい。本発明においては、更に必要に応じて、浸透性を制御するための界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防かび剤及び酸化防止剤等の添加剤をインク中に含有させることも可能である。

【0045】以上の様に本発明の水溶性インクは、インクジェット記録に用いられる際、優れた効果が発揮される。本発明で使用するインクジェット記録方法としては、所期の目的を達成し得れば何れのものでよいが、例えば、インクに力学的エネルギーを作用させ液滴を吐出する記録方法、及びインクに熱エネルギーを加えてインクの発泡により液滴を吐出する記録方法があるが、これらのインクジェット記録方法に本発明の水溶性インクを使用するのが特に好適である。

【0046】上記の記録方法のうち、先ず、第一に、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッドの構成例を、図2、図3及び図4に示す。図2はインク流路に沿ったヘッドの断面図、図3は図2のX-Y線での断面図、更に、図4は図2に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。ヘッド1は、インクを通す流路(ノズル)2を有するガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と、発熱素子基板3とを接合して得られる。該発熱素子基板3は、酸化シリコン、窒化シリコン及び炭化シリコン等で形成される保護層4、アルミニウム、金及びアルミニウム-銅合金等で形成される電極5、HfB<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>N及びTa<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>等の高融点材料で形成される発熱抵抗体層6、熱酸化シリコン又は酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層7、及び、シリコン、アルミニウム又は窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板8より構成されている。

【0047】上記の様な構成を有するヘッド1の電極5にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板3の、hで示される領域が急速に発熱する為、この表面に接しているインクに気泡が発生し、その発生する圧力でメニスカス10が突出し、インクがヘッド1のノズル2を通して吐出し、オリフィス11より球状のインク小液滴12となり、被記録材13に向かって飛翔する。

【0048】図5に、上記ヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図5において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は、記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。又、62は記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに設けられ、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63はブレード61に隣接して設けられるインク



(9)

特開平8-333532

15

吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。

【0049】上記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行う為のキャリッジである。

【0050】キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（不図示）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0051】51は被記録材を挿入する為の給紙部、52は不図示のモーターにより駆動する紙送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー53を配した排紙部へ排紙される。

【0052】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。

【0053】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は、上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド65が記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0054】図6は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す図である。ここで、40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部40としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本

16

発明にとって好ましい。

【0055】本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図7に示す如きそれらが一体になったものにも好適に用いられる。図7において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収容されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

【0056】インク吸収体の材料としては、ポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。又、インク吸収体を用いずに、インク収容部が内部にバネ等を仕込んだインク袋である様な構造であってもよい。72は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。

【0057】次に、本発明で使用するインクジェット記録装置の第二のものとしては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置された圧電材料と導電材料とからなる圧力発生素子と、該圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、且つ印加電圧により圧力発生素子を変位させてインクの小液滴をノズルから吐出させる形態のオンデマンドインクジェット記録ヘッドを有する装置を挙げることが出来る。

【0058】上記の様な記録装置の主要部である記録ヘッドの構成例を図8に示したが、ヘッドは、インク室（不図示）に連通したインク流路80と、所望の体積のインク滴を吐出する為のオリフィスプレート81と、インクに直接圧力を作用させる振動板82と、該振動板82に接合され電気信号により変位する圧電素子83と、これらの圧電素子83、オリフィスプレート81及び振動板82等を支持固定する為の基体84とから構成されている。

【0059】図8において、インク流路80は感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート81は、ステンレス、ニッケル等の金属に電鍍或いはプレス加工による穴あけ等により設けられた吐出口85が形成され、振動板82は、ステンレス、ニッケル及びチタン等の金属フィルム、或いは高弾性樹脂フィルム等で形成されており、圧電素子83は、チタン酸バリウム又はPZT等の誘電体材料で形成されている。

【0060】以上の様な構成の記録ヘッドは、圧電素子83にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子83に接合された振動板82を変形させてインク流路80内のインクを垂直に加圧し、インク滴をオリフィスプレート81の吐出口85より吐出、記録を行なう様に動作する。かかる記録ヘッドは、図5に示したものと同様な記録装置に組み込まれて使用

(10)

特開平 8-333532

17

される。又、記録装置の細部の動作は前述したと同様に行なうもので差しつかえない。

【0061】次に記録動作と連動して被記録材を30℃以上に加熱する機構について図9に基づいて説明する。図9は被記録材を所定の温度に加熱する機構のブロック図であり、記録ヘッド200はその内部にインク温度を検出するセンサー201を有し、該記録ヘッドの駆動回路部202と接続されている。一方、被記録材210に接触し、又は、少しの空間を空けて配置させた加熱部204は記録ヘッド200と同じ駆動回路部202に接続されている。今、信号入力部203に画像信号（不図示）が入力されると、記録ヘッドへの記録パルス206より先に加熱部へ加熱パルス207が与えられ、加熱部204は昇温して被記録材210を30℃以上に加熱する。この状態になってから記録ヘッドへ記録パルス206が与えられ記録動作を開始する。記録動作が終了すると駆動回路部202から加熱部204への加熱パルス207が遮断され、被記録材210の温度を下げる。

【0062】又、記録ヘッドは温度センサー201を内蔵しているの、駆動パルス（記録パルス）206を調整して、記録ヘッドを昇温させ、本発明の曇点を有する界面活性剤の曇点Tc以上の温度に保持して記録を行う\*

18

\*動作も可能である。加熱部204は、サーマルヘッド或いは赤外線ヒーター、ランプヒーター等被記録材を所望の温度に昇温できればよく、特に機構上限定されるものではない。

【0063】又、図9中の301～303で示した部分は、インクをその粘度の極大温度Tpより充分高い温度に加熱して室温の環境にある被記録材へ記録を行うための制御回路を示すものである。301はインクを収容する部分を加熱する為のヒーターへ電流を通電する回路、302はインクをインク収容部から記録ヘッド迄移送する部分を加熱する為のヒーターへ電流を通電する回路、303は記録ヘッドの回復動作を行う部分を加熱する為のヒーターへ通電する回路である。

【0064】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中及び表中の組成比は、特に断りがない限り重量%である。先ず、本発明の各種水性インクの作製について述べる。尚、本実施例に使用する熱可逆的相分離性高分子を下記表1に、曇点Tcを有する界面活性剤を下記表2に列挙した。

【0065】表1：本発明に用いた熱可逆的相分離性高分子

記号	化合物名	分子量	5%水溶液粘度 (mPa・s), 30℃	転移温度Tg (℃)
A	モルホリノエチルメタクリレート	500,000	80	35
B	2-(2-モルホリノエトキシ) エチルメタクリレート	300,000	15	56
C	モルホリンエチレンオキシド (3モル)・メタクリル酸エステル	8,000	2	65
D	モルホリンエチレンオキシド (3モル)・メタクリル酸エステル	200,000	10	65
E	3,5-ジメチルモルホリンエチレン オキシド(4モル)・メタクリル 酸エステル	40,000	6	75
F	2-モルホリノプロピルメタクリ レート	20,000	7	48
G	モルホリンエチレンオキシド (5モル)・メタクリル酸エステル	80,000	8	85

【0066】表2：本発明に用いた曇点を有する界面活性剤一覧

(11)

特開平8-333532

19

20

記号	化合物名	商品名	熔点 Tc (°C)
S-1	高級アルコール-EO付加物	ノニポールソフト DO70	47
S-2	高級アルコール-EO付加物	ノニポールソフト SS90	56
S-3	高級アルコール-EO付加物	ノニポールソフト SDH90	69
S-4	ポリプロピレングリコール-EO付加物 n=5, m=29	ニューポール PE62	30
S-5	ポリプロピレングリコール-EO付加物 n=15, m=85	ニューポール PE74	55
S-6	ポリプロピレングリコール-EO付加物 n=23, m=36	ニューポール PE75	69
S-7	ポリプロピレングリコール-EO付加物 n=35, m=56		80
S-8	ポリプロピレングリコール-EO付加物 n=23, m=56		70

※表2中のEOは、エチレンオキシドの略。

※表2の界面活性剤は、何れも三洋化成工業(株)製。

【0067】インクの作製手順としては、予め適切な濃度(10~40重量%)の表1に挙げた熱可逆的相分離性高分子のイオン交換水溶液を夫々調整しておき、以下に述べる方法で作製する。

## 【0068】実施例1~15

先ずはじめに、色材として染料を用いた場合の本発明のインクの実施例について説明する。下記表3-1、表3-2及び表3-3に示す各組成に従い、先ず、イオン交\*

\*換水に染料水溶液を溶解し、次に、溶剤、上記で作製した熱可逆的相分離性高分子水溶液、曇点を有する界面活性剤の順に攪拌しながら添加し、各組成物を所定の濃度に調整する。3時間攪拌した後、ポアサイズ0.45μmのメンブレンフィルターで濾過し、本発明の実施例1~15の各色(ブラック、イエロー、マゼンタ、シアン)のインクを夫々作製した。

【0069】表3-1：実施例1~6(ブラックインク)の組成

成分	実施例	1	2	3	4	5	6
C.I.Direct Black 19		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
1,2-エタンジオール		15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
2-プロパノール		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
尿素		-	8.0	-	-	-	-
熱可逆的相分離性高分子	種類	A	B	C	D	E	F
	添加量	0.5	2.0	5.0	2.0	2.0	3.5
曇点を有する界面活性剤	種類	S-4	S-2	S-3	S-6	S-7	S-1
	添加量	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
イオン交換水		残り	残り	残り	残り	残り	残り

【0070】表3-2：実施例7~12(ブラックインク ※ク)の組成

成分	実施例	7	8	9	10	11	12
C.I.Direct Black 19		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
1,2-エタンジオール		15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
2-プロパノール		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
尿素		-	-	-	3.0	-	-
熱可逆的相分離性高分子	種類	G	D	D	E	C	B
	添加量	1.0	1.5	2.0	3.0	10.0	2.0
曇点を有する界面活性剤	種類	S-7	S-5	S-8	S-8	S-6	S-5
	添加量	8.0	8.0	0.5	10.0	10.0	10.0
イオン交換水		残り	残り	残り	残り	残り	残り

【0071】表3-3：実施例13~15(カラーイン ※ク)の組成

(12)

特開平8-333532

21

22

成分	実施例	13	14	15
C.I.Direct Yellow 85		2.0	—	—
C.I.Direct Red 227		—	3.0	—
C.I.Acid Blue 9		—	—	2.0
1,2-エタンジオール		15.0	15.0	15.0
2-プロパノール		2.0	2.0	2.0
尿素		3.0	3.0	3.0
熱可逆的相分離性高分子	種類	D	D	D
	添加量	1.5	1.5	1.5
曇点を有する界面活性剤	種類	S-6	S-6	S-6
	添加量	8.0	8.0	8.0
イオン交換水		残り	残り	残り

## 【0072】比較例1～2

比較例として、熱可逆的相分離性高分子及び曇点を有する界面活性剤を添加しなかったこと以外は、実施例1及び2と同様の組成のブラックインクを作製し、比較例1及び比較例2のブラックインクとした。尚、熱可逆的相分離性高分子及び曇点を有する界面活性剤の分はイオン交換水で置き換えた。

## 【0073】比較例3～5

更に比較例として、熱可逆的相分離性高分子及び曇点を有する界面活性剤を添加しなかったこと以外は、実施例13～15と同様の組成のカラーインクを作製し、比較例3～比較例5のカラーインクとした。尚、熱可逆的相分離性高分子及び曇点を有する界面活性剤の分はイオン交換水で置き換えた。

## 【0074】実施例16

次に、色材が顔料である本発明のインクの実施例について説明する。

（顔料分散液の作製）先ずはじめに、下記の様にして顔料分散液を作製する。

表4：顔料分散液の組成

成分	組成比 (部)
スチレン-アクリル酸エチル共重合体（酸価150、分子量5,000）	1.5
モノエタノールアミン	1.0
ジエチレングリコール	81.5
イオン交換水	5.0

【0075】上記表4に示す成分を混合し、ウォーターバス上で70℃に加温して樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック（商品名：MCF88；三菱化成（株）製）10%及び2-プロパノール1%を加え、30分間プレミキシングした後、分散処理を行った。分散機にはサンドグラインダー（五十嵐機械社製）を使用し、粉碎メディアとしてジルコニウムビーズ（1mmφ）、粉碎メディアの充填率50体積%で3時間粉砕処理を行う。更に濾心分離処理（12,000rpm、20分間）を行い、粗大粒子を除去して顔料分散液とした。

【0076】（インクの作製）次に、上記で得られた顔料分散液に熱可逆的相分離性高分子水溶液を加え、次に曇点を有する界面活性剤を加え、下記表5に示す組成になる様に各成分を添加し、2時間混合して実施例16のブラックインクを作製した。

【0077】表5：実施例16の顔料ブラックインクの組成

成分	組成比 (%)
表4の顔料分散液	30
表2の高分子B	0.5
界面活性剤S-5	8.0
N-メチル-2-ピロリドン	1.0
エタノール	2.0
イオン交換水	残り

## 【0078】比較例6

更に比較例として、熱可逆的相分離性高分子及び曇点を有する界面活性剤を使用しなかったこと以外は、実施例16と同様の組成のインクを作製し、比較例6のブラックインクとした。尚、熱可逆的相分離性高分子及び曇点を有する界面活性剤の分はイオン交換水で置き換えた。

【0079】【評価】上記で得られた実施例1～16のインク及び比較例1～6の水性インクの各々について、インクとしての性能評価を行なった。インクの性能評価項目としては、①光学濃度（OD値）、②フェザリング及び③ブリーディングの3項目とした。何れの評価も、評価試験を温度23℃湿度60%の恒温恒湿試験室で行なった。

【0080】記録装置としては、キヤノン（株）製BJC-800（解像度360dpi）を使用した。インクの供給は、専用インク容器に目的の水性インクを充填する方法を用いた。尚、BJC-800は記録中に用紙を

(13)

特開平8-333532

23

加熱する機構（回路構成は、図9と同様なもの）を組み込んである。その概要を図11に示した。図11の記録装置は図5の基本的な記録装置に加熱素子100を設置したものである。加熱素子100は日本陶器製P-8010サーマルヘッド101をA4横幅に10個並べたもので印加電圧19V、印加電力56W/mm<sup>2</sup>であり、駆動パルス幅、駆動周波数を調節することにより紙表面温度を23℃の環境温度において30～140℃の範囲で加熱することが可能である。

【0081】評価にあたっては、紙表面温度が各実施例のインク中に含まれる墨点を有する界面活性剤の曇点+5℃に加熱素子を調節して行った（加熱素子表面と用紙表面との距離は0.5mm）。尚、色間で曇点の異なるインクを使用する場合は、最も高い曇点Tc+5℃に合わせた。又、対応する比較例のインクの評価も実施例のインクで記録する条件と同じに設定して行った。尚、評価項目①、②及び③の評価用の用紙として、オフィスの標準紙である電子写真用NP-SK紙（キヤノン製、Lot No. OKK10）を用いた。

【0082】以下に各評価の方法及び評価基準について具体的に説明する。

#### ① 光学濃度（OD値）

A4サイズ用の紙に、5mm四方の正方形のベタ部が5箇所あるパターンをプリントし、30分間以上経過後のプリントサンプルについて光学濃度の測定を行なった。プリント画像内の5箇所のベタ部の濃度を、マクベス反射濃度計RD914にて測定し、その平均値をOD値とした。尚、ベタ部のインク打ち込み量は12n1/mm<sup>2</sup>である。

#### 【0083】② フェザリング

A4サイズ用の紙に、記録ヘッドのノズルを1本置きに間引いた場合のドットを記録し、30分以上経過したプリントサンプルのドットを拡大鏡で観察し、以下に示す評価基準により5段階評価した。

5：真空のドットであるもの。

4：円周の1/4以上の部分にしみ又は変形が認められるもの。

3：円周の1/2以上の部分にしみ又は変形が認められるもの。

2：円周の3/4以上の部分にしみ又は変形が認められるもの。

1：円弧と認められる部分が全くないドットであるもの。

#### 【0084】③ プリーディング

図10に示した様な評価パターンを用意し、2色の交差部からプリーディングがどの線の位置迄発生するかをプリーディングのレベルとし、以下に示す評価基準により5段階評価した。

5：プリーディングが全く見られないもの。

4：部分的にわずかなプリーディングがあるもの。

24

3：プリーディングが50%程度の部分に見られるもの。

2：プリーディングが75%程度の部分に見られるもの。

1：ほぼ全域でプリーディングしているもの。

【0085】【評価結果】表6に本発明のインクの性能評価（評価項目①、②）をした結果を示した。又、比較例のインクについても同様に評価し、結果を表7に示した。更に評価項目③のプリーディングについては、実施例のインクの結果を表8に、比較例のインクの結果を表9に夫々示した。

【0086】表6：実施例の評価結果

インク	OD値	フェザリング
実施例1	1.48	4
実施例2	1.45	4
実施例3	1.41	5
実施例4	1.39	5
実施例5	1.38	5
実施例6	1.43	4
実施例7	1.42	4
実施例8	1.47	4
実施例9	1.50	5
実施例10	1.54	5
実施例11	1.46	5
実施例12	1.42	5
実施例13	1.28	5
実施例14	1.22	5
実施例15	1.25	5
実施例16	1.49	5

【0087】表7：比較例の評価結果

インク	OD値	フェザリング
比較例1	1.25	3
比較例2	1.20	3
比較例3	0.86	3
比較例4	0.87	3
比較例5	0.98	2
比較例6	1.22	3

【0088】表8：実施例のプリーディングの評価結果

50

(14)

特開平 8-333532

25

カラー Bk インク	Yインク 実施例 13	Mインク 実施例 14	Cインク 実施例 15
実施例 1	4	5	4
実施例 2	4	4	4
実施例 3	5	5	5
実施例 4	5	5	5
実施例 5	4	4	4
実施例 6	4	4	4
実施例 7	4	5	5
実施例 8	5	5	4
実施例 9	5	5	5
実施例 10	5	5	5
実施例 11	5	4	5
実施例 12	5	5	4
実施例 16	4	4	4

【0089】表9：比較例のブリーディングの評価結果

カラー Bk インク	Yインク 比較例 3	Mインク 比較例 4	Cインク 比較例 5
比較例 1	2	3	3
比較例 2	2	3	2
比較例 6	1	1	2

【0090】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、高い光学濃度（OD値）を維持しつつ、フェザリング性が従来のものよりも優れた記録画像が得られる水性インクが提供される。又、本発明によれば、得られる画像のブリーディングについても、紙表面での急速な増粘による混色防止効果が大きい水性インクが提供される。特に、本発明のインクは、電子写真用紙の様な事務用普通紙に対するカラー記録の場合に、高発色、フェザリング防止、ブリーディング防止に優れる。

【0091】又、本発明のインクは温度変化にのみ依存して状態が変化するので、普通紙以外の、例えば、トランスペアレncyフィルム、布、金属板等の種々の被記録材に対しても、これら被記録材の表面pHや凹凸等の影響を受けることがない為、有用である。本発明のインクは、画像形成手段が蒸発と浸透のみに依存していない為、高い光学濃度を得ながら、高品位記録に欠かすこと

26

のできないフェザリングやブリーディングの問題も同時に解決される。本発明のインクは、特にインクジェット記録装置と組み合わせて使用すると、より上記の効果が顕著に現われる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水性インクの粘度-温度関係図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

10 【図3】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図4】インクジェット記録装置の複数のノズルを有するヘッドの一例を示す図である。

【図5】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図6】インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。

【図7】インクジェット記録ヘッドとインクカートリッジが一体である仕様の斜視図である。

20 【図8】圧電素子を用いたインクジェット記録ヘッドの縦断面図である。

【図9】被記録材及びインク経路の加熱用制御回路のブロック図である。

【図10】ブリーディング評価パターンである。

【図11】加熱素子を設けたインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【符号の説明】

51：給紙部

52：紙送りローラー

53：排紙ローラー

61：ワイピング部材

62：キャップ

63：インク吸収体

64：吐出回復部

65：インクジェット記録ヘッド

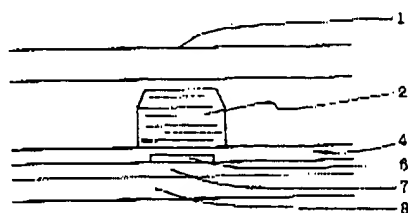
66：キャリッジ

67：キャリッジガイド軸

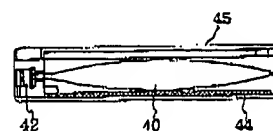
68：キャリッジ駆動部

69：駆動用ベルト部

【図3】



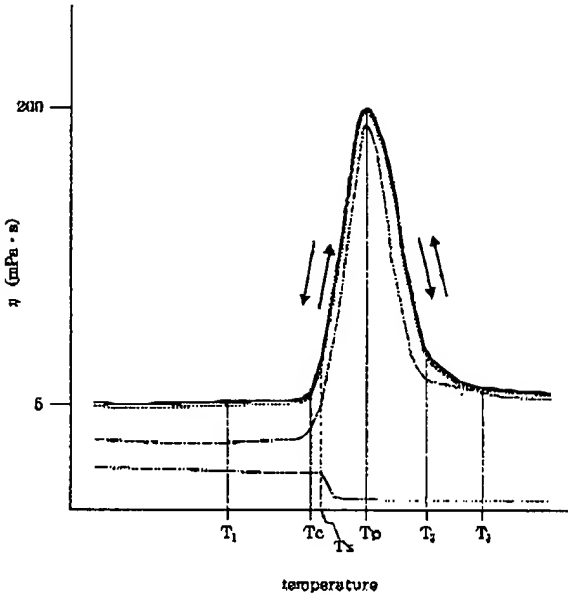
【図6】



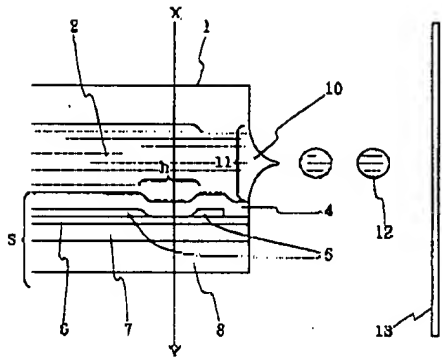
(15)

特開平 8 - 3 3 3 5 3 2

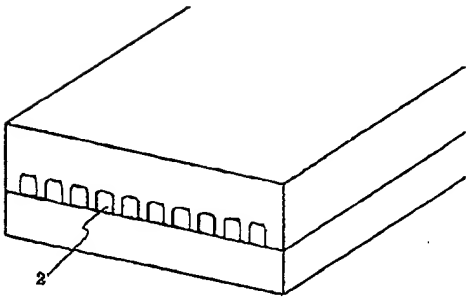
【図 1】



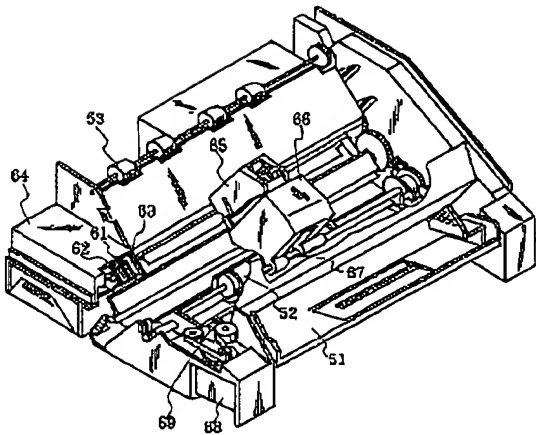
【図 2】



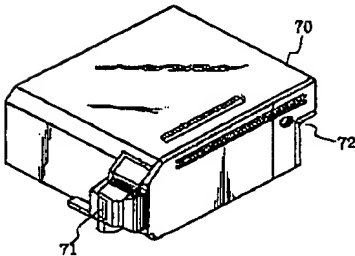
【図 4】



【図 5】



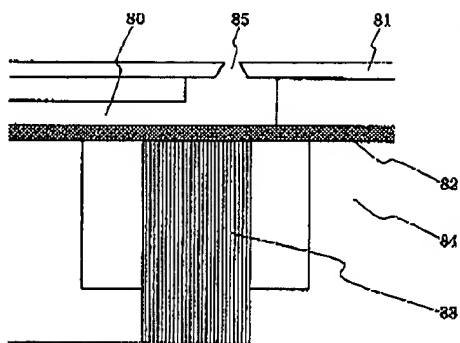
【図 7】



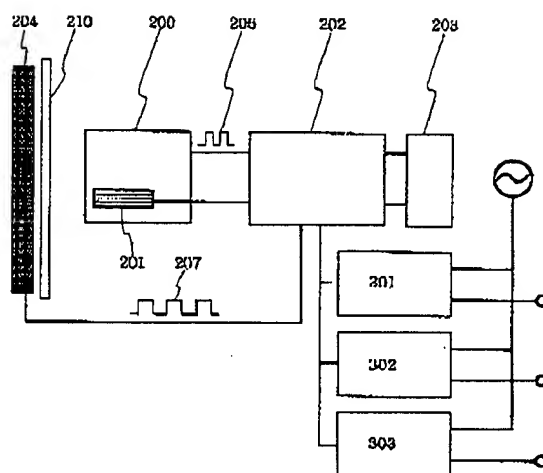
(16)

特開平8-333532

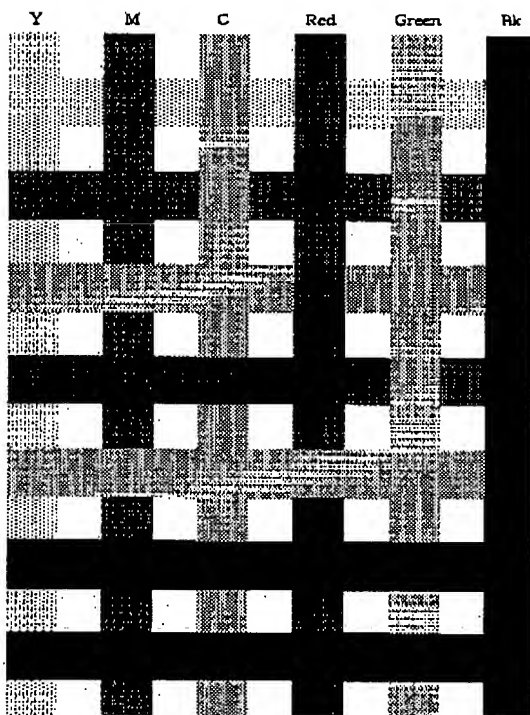
【図8】



【図9】



【図10】



【図11】

